

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-252636

(43)Date of publication of application : 11.10.1990

(51)Int.Cl.

C03C 4/00  
C03C 3/085  
C03C 3/091  
C03C 3/097

(21)Application number : 01-074374

(71)Applicant : TOSHIBA GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.1989

(72)Inventor : SUZUKI HIDETOSHI

NARUMIYA TOSHIYUKI

## (54) GLASS FOR GERMICIDAL LAMP

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a glass transmitting ultraviolet ray of 253.7nm wavelength in high efficiency, resistant to the deterioration of transmittance caused by ultraviolet irradiation and having a devitrification temperature lower than the molding temperature by specifying the amount of each component, especially that of an alkaline-earth metal oxide.

**CONSTITUTION:** The glass for a germicidal lamp is composed of 60-75wt.% of SiO<sub>2</sub>, 1-3wt.% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3-8wt.% of Na<sub>2</sub>O, 5-12wt.% of K<sub>2</sub>O, 1-5wt.% of CaO+MgO, 11-20wt.% of BaO+SrO and 0-3wt.% of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, has a transmittance of  $\geq 70\%$  at 253.7nm wavelength at a thickness of 0.7mm and causes  $\leq 6\%$  of the lowering of the transmittance after continuous irradiation of ultraviolet ray for 100hr. When the amount of Na<sub>2</sub>O or K<sub>2</sub>O exceeds the upper limit, the deterioration of the transmittance becomes large. The devitrification tendency is increased by the use of CaO+MgO exceeding the upper limit. BaO and SrO prevent the lowering of the transmittance. Devitrification is liable to occur by the single use of BaO. When the sum of BaO and SrO is lower than the lower limit, the lowering of the transmittance is large and when it exceeds the upper limit, the devitrification is liable to occur. The content of BaO is preferably  $\geq 10\%$  to effectively prevent the lowering of the transmittance. The devitrification tendency becomes remarkable when B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> exceeds the upper limit.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

1742.2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-176379

(43)公開日 平成11年(1999)7月2日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 01 J 61/30  
61/35

識別記号

F I

H 01 J 61/30  
61/35

L  
L

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全6頁)

(21)出願番号

特願平9-344739

(22)出願日

平成9年(1997)12月15日

(71)出願人 000005843

松下電子工業株式会社

大阪府高槻市幸町1番1号

(72)発明者 本田 孝二

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業  
株式会社内

(72)発明者 安宅 とも子

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業  
株式会社内

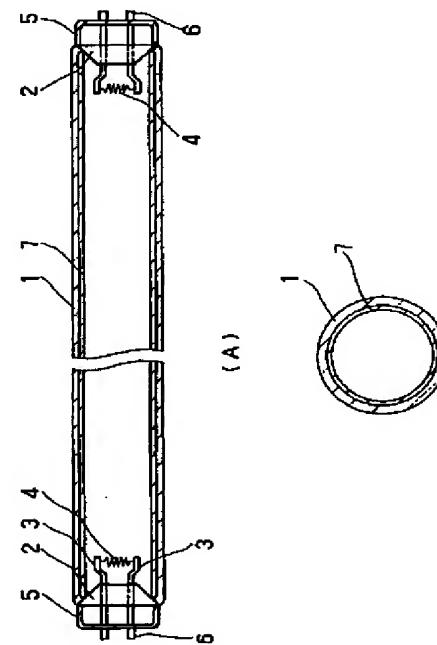
(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54)【発明の名称】 蛍光ランプ

(57)【要約】

【課題】 点灯中に消費される水銀量が抑制された蛍光ランプを提供する。

【解決手段】  $\text{SiO}_2$ 、アルカリ成分、ならびに $\text{SrO}$ および $\text{BaO}$ から選ばれる少なくとも一つを必須成分として含有するガラスバルブ1と、このガラスバルブ1の放電空間側に形成された蛍光体層7と、ガラスバルブ1に封入された希ガスおよび水銀と、放電空間における放電を維持する放電維持手段とを具備する。



### 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{SiO}_2$ 、アルカリ成分、ならびに  $\text{SrO}$  および  $\text{BaO}$  から選ばれる少なくとも一つを必須成分として含有するガラスバルブと、このガラスバルブの放電空間側に形成された螢光体層と、前記ガラスバルブ内に封入された希ガスおよび水銀と、前記放電空間における放電を維持する放電維持手段とを具備したことを特徴とする螢光ランプ。

【請求項2】 前記ガラスバルブのアルカリ溶出量が、このガラスバルブに含まれる  $\text{SrO}$  および  $\text{BaO}$  をすべてアルカリ成分に置換した場合のアルカリ溶出量の 25% 以下である請求項1に記載の螢光ランプ。

【請求項3】 前記ガラスバルブが、4~10重量%の  $\text{SrO}$  および 0.5~6重量%の  $\text{BaO}$  から選ばれる少なくとも一方を含有する請求項1または2に記載の螢光ランプ。

【請求項4】 前記ガラスバルブが、0.3~1.0重量%の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を含有する請求項1ないし3のいずれかに記載の螢光ランプ。

【請求項5】 前記ガラスバルブと前記螢光体層との間に、金属酸化物からなる膜を備えた請求項1ないし4のいずれかに記載の螢光ランプ。

【請求項6】 前記金属酸化物が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  および  $\text{SiO}_2$  から選ばれる少なくとも一つである請求項5に記載の螢光ランプ。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、螢光ランプに関するものであり、さらに詳しくは、ガラスバルブ内に封入されている水銀の消費を抑制した螢光ランプに関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】 従来、この種の螢光ランプとしては、ソーダ石灰石英ガラス（ソーダライムシリカガラス）のバルブと、ガラス表面での水銀の消費や光束の低下を防止するためにバルブの内面に形成された、金属酸化物の微粒子または連続した金属酸化物膜からなる保護膜と、保護膜の内面側に形成された希土類元素系もしくはハロリン酸カルシウム系の螢光体層と、バルブ内に封入された水銀およびアルゴン等の希ガスと、熱陰極等の電極とから構成されたものが知られている（例えば特開平7-230788号公報）。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の螢光ランプでは、保護膜中の金属酸化物の微粒子径が水銀原子径の300倍以上と大きいため、長時間の点灯においてガラスから拡散してくるナトリウムと水銀とが反応してアマルガムを生成し、発光に寄与する水銀が消費されるという問題があった。

【0004】 さらに、従来の螢光ランプでは、保護膜の

線膨張率がガラスバルブと異なるため、製造工程においてガラスバルブの縮みや保護膜の割れが生じるという問題があった。

【0005】 本発明は、かかる事情に鑑みて為されたものであり、ガラスバルブの組成を改善することにより、水銀消費量が抑制された螢光ランプを提供すること目的とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達するため、本発明の螢光ランプは、 $\text{SiO}_2$ 、アルカリ成分、ならびに  $\text{SrO}$  および  $\text{BaO}$  から選ばれる少なくとも一つを必須成分として含有するガラスバルブと、このガラスバルブの放電空間側に形成された螢光体層と、前記ガラスバルブ内に封入された希ガスおよび水銀と、前記放電空間における放電を維持する放電維持手段とを具備したことを特徴とする。

【0007】 このように、 $\text{SrO}$  および  $\text{BaO}$  から選ばれる少なくとも一つの成分を加えることにより、ガラスバルブ中のアルカリ成分のガラスバルブ表面への拡散が抑制され、螢光ランプ点灯中の水銀の消費を少なくすることができる。

【0008】 また、前記螢光ランプにおいては、前記ガラスバルブのアルカリ溶出量が、このガラスバルブに含まれる  $\text{SrO}$  および  $\text{BaO}$  をすべてアルカリ成分に置換した場合のアルカリ溶出量の 25% 以下であることが好ましい。ここで、前記アルカリ溶出量は、JIS R 3502に基づいて測定され定められる量である。

【0009】 さらに、前記螢光ランプにおいては、前記ガラスバルブが、4~10重量%の  $\text{SrO}$  および 0.5~6重量%の  $\text{BaO}$  から選ばれる少なくとも一方を含有することが好ましい。  $\text{SrO}$  または  $\text{BaO}$  は、アルカリ成分の拡散を抑制するが、過度に含まれるとガラスが部分的に結晶化して白濁するおそれがあるため、前記範囲が好ましい。さらに好ましい範囲は、同じく重量%により表示して、 $\text{SrO}$  については 4~8%、 $\text{BaO}$  については 0.5%~5% である。なお、 $\text{SrO}$  と  $\text{BaO}$  とは一方のみが含まれていても双方が共に含まれていても構わない。

【0010】 また、前記螢光ランプにおいては、前記ガラスバルブが、0.3~1.0重量%の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を含有することが好ましい。この好ましい例によれば、水銀から発生する紫外線の螢光ランプ外部への漏洩を抑制することができる。

【0011】 また、前記螢光ランプにおいては、前記ガラスバルブと前記螢光体層との間に、金属酸化物からなる膜を備えていることが好ましい。この好ましい例によれば、水銀とガラスバルブとの接触を少なくすることができるため、さらに水銀の消費を抑制することができる。この場合の金属酸化物としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  および  $\text{SiO}_2$  から選ばれる少なくとも一つの金属酸化

物を例示することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の蛍光ランプの実施形態を図面を参照しながら説明する。図1 (A) は本発明の一実施形態である直管形蛍光ランプの長手方向の断面(管縦断面)を示す図である。ガラスバルブ1の両端には、フレアシステム2が気密に封着されており、それぞれに一对のリード線3が気密に貫通されている。これら両端部のリード線3の間には、それぞれ電子放射性物質が塗布されているフィラメント電極4が掛け渡されている。また、ガラスバルブ1の両端部には、口金5が固定されており、これらの口金5には、リード線3から電気的に接触された口金ピン6が止着されている。

【0013】一方、図1 (B) はこの直管形蛍光ランプの短手方向の断面(管横断面)を示す図である。ガラスバルブ1の内面には、希土類蛍光体の蛍光体層7が形成されている。蛍光体層7は、例えば赤、緑、青の各波長

(表1)

S i O <sub>2</sub> :	6.2~7.8 重量%	例えは 7.2. 3 重量%
N a <sub>2</sub> O :	9~1.8 重量%	1.6. 4 重量%
C a O :	1~9 重量%	8. 7 重量%
M g O :	1~4 重量%	1. 5 重量%
A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0. 5~5 重量%	1. 1 重量%

本実施形態においては、表1に示した成分に加え、さらにS r OおよびB a Oのうちの少なくとも一つの成分が、上記成分のN a<sub>2</sub>O成分を置換するかたちで加えられる。その置換量は、例えは、S r Oについては4~10重量%、B a Oについては0. 5~6重量%である。

【0017】さらに、遷移金属酸化物のF e<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をガラスバルブに含有させることで有害な紫外線を吸収することができる。含有量を0. 3重量%以上とすると好ましい紫外線吸収率が得られ、1. 0重量%以下とすることにより可視光の吸収の過度の増大を抑制してランプの発光効率を維持することができる。

【0018】なお、ガラス成分を構成する化合物は上記例示に限られるものではなく、蛍光ランプにおけるガラスの安定性や加工性を向上させるために、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、S b<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のような他の化合物を含んでいてもよく、製造工程で混入する微量の不純物をさらに含んでいても構わない。

【0019】また、上記蛍光ランプにおいては、放電空間における放電を開始し、さらには維持するための放電維持手段として、直接には、電子放射性物質が塗布されているフィラメント電極4(およびこれに接続するリード線3)を用いているが、放電維持手段は、必ずしも放電空間内部に設置されている必要はなく、放電空間となるバルブ1外から放電に必要なエネルギーを付与できる装置を用いても構わない。このような装置としては、例えは、電磁誘導を利用した装置、マイクロ波を利用した装置がある。

に発光する3種類の希土類蛍光体であり、例えは赤色蛍光体としてはイットリウム系、緑色蛍光体としてランタン系、青色蛍光体としてはストロンチウム系が使用され、これらの3種類の蛍光体粉末を混合して形成されている。また、ガラスバルブ1には所定量の水銀と、アルゴンなどの希ガスが封入されている。

【0014】以下に、ガラスバルブ1を構成するガラス成分について説明する。

【0015】ガラスバルブ1を構成するガラス成分は、少なくとも、S i O<sub>2</sub>をガラス骨格成分として含み、N a<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、L i<sub>2</sub>Oなどのアルカリ成分(特にN a<sub>2</sub>O)を修飾酸化物として含み、S r O、B a Oの少なくとも一方をアルカリ成分拡散抑制成分として含むものである。また、このガラス成分は、例えは、C a O、M g O、A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を任意成分として含むものである。

【0016】このようなガラス成分を表1に例示する。

【0020】また、上記蛍光ランプにおいては、蛍光体として希土類蛍光体を使用しているが、ハロリン酸カルシウム蛍光体など他の蛍光体を用いてもよい。

【0021】図2は、本発明の別の実施形態の直管形蛍光ランプの管横断面を示す図である。この蛍光ランプは、ガラスバルブ1の内面に、酸化アルミニウムA l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる微粒子金属酸化物被膜21が形成されている点において、図1に示した蛍光ランプとは相違している。この微粒子金属酸化物被膜21からなる保護膜は、水銀とガラスバルブとの接触を少なくする効果を奏する。なお、この保護膜は、水銀とガラスバルブとの接触を少なくするために設けられるものであるから、金属酸化物の微粒子に限定されるものではない。例えは、有機金属などから形成される連続した金属酸化物の保護膜であっても同様の効果が得られる。

【0022】

【実施例】以下に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。また、以下、各成分の含有割合を示す%表示は全て重量%表示である。

【0023】蛍光ランプにおける水銀消費を抑制するために、従来のソーダ石灰石英ガラスのN a<sub>2</sub>Oを一定量S r Oに置き換えたものを使用した。ソーダ石灰石英ガラス内のN a<sub>2</sub>OをS r Oに置き換えた場合におけるガラスからのN a<sub>2</sub>O溶出量は、J I Sのアルカリ溶出試験(R 3502)に基づいて実施した。この結果を図3に示す。なお、用いた従来のソーダ石灰石英ガラス成分

は、表1右欄に例示した成分である。

【0024】図3に示したように、従来のソーダ石灰石英ガラス、つまり、SrOを含有しないガラスからのNa<sub>2</sub>O溶出量は0.40mgであった。従来のソーダ石灰石英ガラス中のNa<sub>2</sub>O量の一部をSrOに置換していくと、SrOの含有量が3%から4%である領域において急激にNa<sub>2</sub>O溶出量が低下し、SrOの含有量が4%以上になるとSrOを含有していない場合に比べてNa<sub>2</sub>Oの溶出量は25%以下となる。よって、蛍光ランプに使用する場合において水銀消費に特に効果があるガラスは、SrOの含有量が4%以上のものである。また、SrOの含有量を増やしていくとNa<sub>2</sub>Oの溶出量が減少してゆくが、SrOの含有量が1.0%より大きくなるとガラス内部で結晶化が生じて透過率が低下し白濁するおそれがある。さらに、SrOの含有量を8%以下とすることにより、ガラスの加工が容易となる。

【0025】BaOもNa<sub>2</sub>Oの拡散を抑制することができる。BaOの場合、SrOよりもアルカリ拡散抑制効果が良いので、SrOよりもガラスへの含有量を少なくすることができる。BaOの含有量が0.5%以上であると好ましいアルカリ拡散抑制効果が得られる。また、ガラスの結晶化を抑制するにはBaOの含有量を6%以下とすることが好ましい。さらにBaOの含有量を5%以下とすることによりガラスの加工が容易となる。

【0026】なお、アルカリ拡散抑制効果を向上させるため、SrOおよびBaOの両酸化物をガラスに含有させることも可能である。

【0027】統いて、蛍光ランプの水銀消費量を実験的に確認した。図4は、本発明の水銀消費について調べた特性図であり、縦軸に水銀消費量[mg]、横軸に点灯時間[時間]を示す。特性aは、上記従来のソーダ石灰石英ガラスのガラスバルブに酸化アルミニウムAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の金属酸化物の微粒子からなる保護膜をガラスバルブと3種類の希土類蛍光体層の間に設けた蛍光ランプ（以下、「蛍光ランプA」という）についての結果である。特性bは、図1に示したと同様の構造を有し（保護膜なし）、表1右欄に示した組成においてNa<sub>2</sub>Oのうちの5.0%分をSrOで置換（Na<sub>2</sub>O:11.4%、SrO:5.0%）したガラスバルブを用いた蛍光ランプ（以下、「蛍光ランプB」という）についての結果である。特性cは、図2に示したと同様の構造を有し（保護膜あり：酸化アルミニウムAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の金属酸化物の微粒子からなる保護膜をガラスバルブと3種類の希土類蛍光体層の間に有する）、蛍光ランプBと同様の組成のガラスバルブを用いた蛍光ランプ（以下、「蛍光ランプC」という）についての結果である。

【0028】図4に示したように、蛍光ランプBは、ナトリウム拡散抑制効果があるガラスバルブを使用した蛍光ランプなので、長期にわたってガラス表面で起こるナトリウムと水銀とのアマルガム生成による水銀の消費が

抑制されている。蛍光ランプCは、蛍光ランプBと同様に水銀の消費が抑制されているのに加え、酸化アルミニウム保護膜がガラスバルブと蛍光体層との間に形成されているので、水銀がガラスと接触する確率が低下し、ナトリウムと水銀とのアマルガム生成による水銀の消費がさらに抑制されている。一方、蛍光ランプAは、従来のソーダ石灰石英ガラスに酸化アルミニウムの保護膜を形成したものであるが、長期にわたる点灯において、蛍光ランプBおよび蛍光ランプCに比べて十分な水銀消費の抑制効果が得られていない。

【0029】統いて、光束維持率について実験的に確認した。図5は本発明の蛍光ランプにおける光束維持率について調べた特性図である。縦軸に全光束[1m]、横軸に点灯時間[時間]を示す。特性dは蛍光ランプCについての結果であり、特性eは蛍光ランプBについての結果であり、特性fは蛍光ランプAについての結果である。

【0030】図5に示したように、蛍光ランプCは、酸化アルミニウムの保護膜がガラスバルブと蛍光体層との間に形成されており、蛍光体層を通過した紫外線が酸化アルミニウムの保護膜で反射されるので、蛍光ランプAおよび蛍光ランプBに比べて初期全光束が3%程度向上している。さらに、ナトリウム拡散の抑制効果があるガラスバルブを使用しているので、水銀とナトリウムとの反応によるアマルガムの生成が少なくなり、蛍光ランプCの光束維持率（96.3%）は蛍光ランプAの光束維持率（94.9%）よりも向上している。蛍光ランプBの光束維持率（96.5%）は、酸化アルミニウムの保護膜がないにもかかわらず、蛍光ランプAの光束維持率よりも良い。すなわち、ナトリウム拡散の抑制効果があるガラスバルブに保護膜を設けていない蛍光ランプは、従来のソーダ石灰石英ガラスに酸化アルミニウム等の保護膜を設けた蛍光ランプよりも水銀の消費が抑制されていることを示している。ここで、光束維持率は、ある点灯時間における全光束の初期全光束に対する割合であり、前述の数値は点灯時間4000時間における値である。

【0031】統いて、蛍光ランプCにおいて、酸化アルミニウムAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外に酸化珪素SiO<sub>2</sub>と酸化イットリウムY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の微粒子からなる保護膜を使用したものを作製した。

【0032】これらの各種保護膜を有する蛍光ランプの水銀消費量について実験的に確認した。図6は、その結果を示す特性図であり、縦軸に水銀消費量[mg]、横軸に点灯時間[時間]を示す。特性gは酸化珪素SiO<sub>2</sub>の金属酸化物の微粒子からなる保護膜をガラスバルブと3種類の希土類蛍光体層との間に設けた蛍光ランプについての結果であり、特性hは酸化アルミニウムAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>金属酸化物の微粒子からなる保護膜をガラスバルブと3種類の希土類蛍光体層との間に設けた蛍光ランプに

についての結果であり、特性 i は酸化イットリウム  $Y_2O_3$  の金属酸化物の微粒子からなる保護膜をガラスバルブと 3 種類の希土類蛍光体層との間に設けた蛍光ランプについての結果である。

【0033】図 6 に示したように、蛍光ランプにおける水銀消費の抑制効果は、保護膜として酸化イットリウムが最も良く、酸化アルミニウムと酸化珪素とはほぼ同程度であったが、いずれも従来のソーダ石灰石英ガラスを使用した蛍光ランプよりも水銀の消費を抑制することができた。

#### 【0034】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、 $SiO_2$ 、アルカリ成分、ならびに  $SrO$  および  $BaO$  から選ばれる少なくとも一つを必須成分として含有するガラスバルブと、このガラスバルブの放電空間側に形成された蛍光体層と、前記ガラスバルブに封入された希ガスおよび水銀と、前記放電空間における放電を維持する放電維持手段とを具備した蛍光ランプとすることにより、水銀消費量の少ない、つまり、水銀封入量を少なくして環境にもやさしい蛍光ランプを提供することができ

る。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の蛍光ランプの一実施形態を、縦断面（（A）図）と横断面図（（B）図）により示した図である。

【図 2】 本発明の蛍光ランプの別の実施形態を、その横断面図により示す図である。

【図 3】 ソーダ石灰石英ガラスの  $Na_2O$  を  $SrO$  と置き換えた場合の  $Na_2O$  溶出量を示す特性図である。

【図 4】 ガラスバルブの相違による直管形蛍光ランプの水銀消費量を示す特性図である。

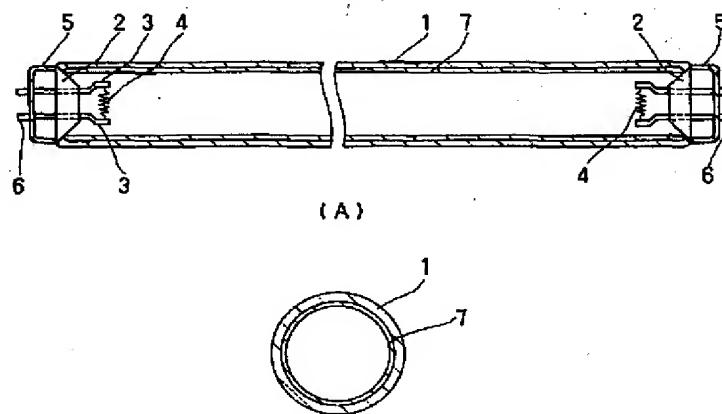
【図 5】 ガラスバルブの相違による直管形蛍光ランプの光束維持率を示す特性図である。

【図 6】 保護膜材料の相違による直管形蛍光ランプの水銀消費量を示す特性図である。

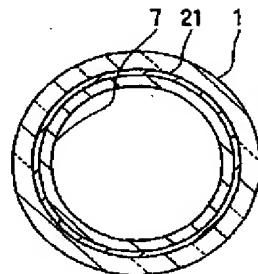
#### 【符号の説明】

- 1 ガラスバルブ
- 4 フィラメント電極
- 7 蛍光体層
- 21 微粒子金属酸化物被膜

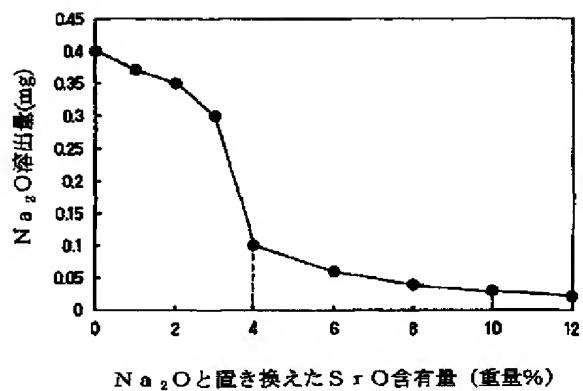
【図 1】



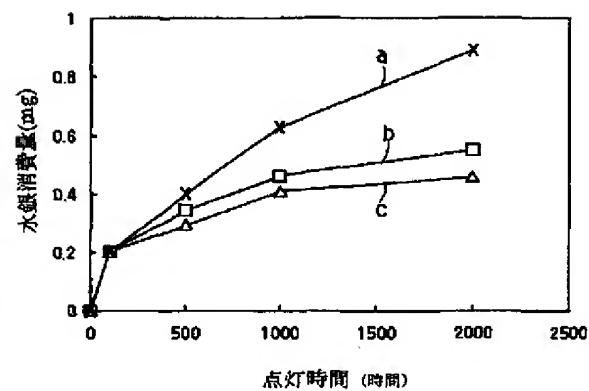
【図 2】



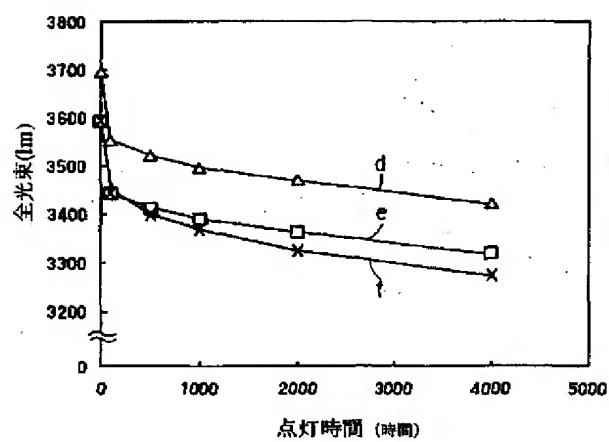
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

